

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002042888 A

(43) Date of publication of application: 08.02.02

(51) Int. Cl      H01M 10/40  
                    H01M 4/62

(21) Application number: 2000220969

(71) Applicant: GS-MELCOTEC CO LTD JAPAN  
                    STORAGE BATTERY CO LTD

(22) Date of filing: 21.07.00

(72) Inventor: ITO YUICHI  
                    KITAMURA MASAKI

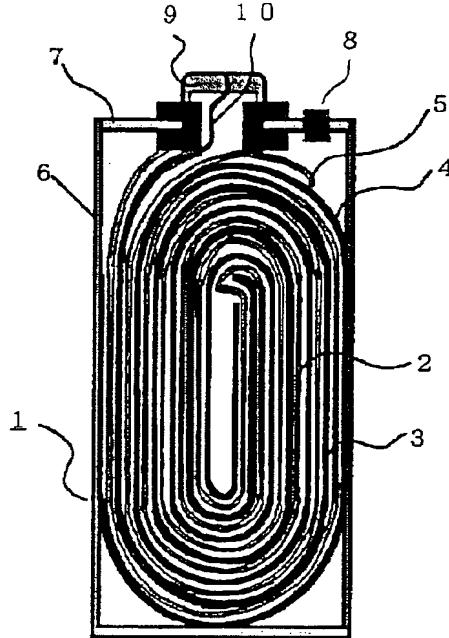
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY  
                    BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having excellent adhesion of a conductive material layer to a metallic current collector, excellent current collecting performance of a positive electrode mix layer and excellent high-rate discharge performance.

SOLUTION: In this nonaqueous electrolyte secondary battery, a conductive material layer including conductive material and a binder is provided between a positive electrode mix and a metallic current collector, and the binder contains carboxymethyl cellulose.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 M 10/40  
4/62

識別記号

F I  
H 01 M 10/40  
4/62

テマコード(参考)  
Z 5 H 0 2 9  
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L. (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-220969(P2000-220969)

(22)出願日 平成12年7月21日(2000.7.21)

(71)出願人 597176832  
ジーエス・メルコテック株式会社  
京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地

(71)出願人 000004282  
日本電池株式会社  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 伊藤 裕一  
京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地 ジ  
ーエス・メルコテック株式会社内

(72)発明者 北村 雅紀  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

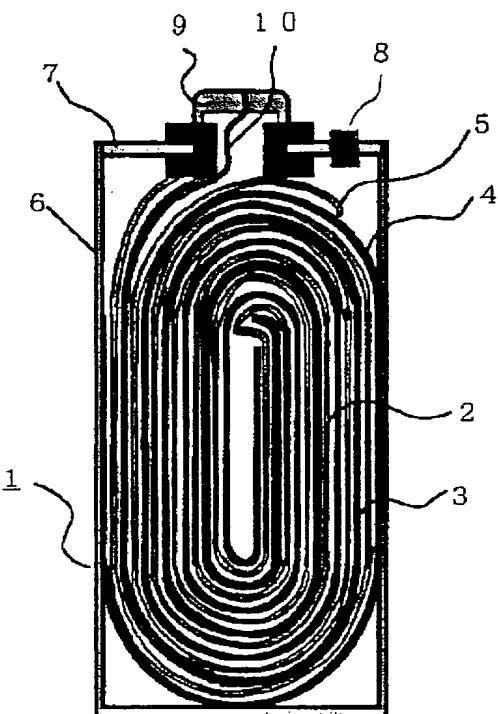
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】導電材層の金属製集電体との密着性が優れ、正極合材層の集電性能が良好で、高率放電性能に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】非水電解質二次電池において、正極合剤と金属製集電体との間に、導電材と接着剤を含む導電材層を備え、前記接着剤がカルボキシメチルセルロースを含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極合剤と金属製集電体との間に、導電材と結着剤を含む導電材層を備え、前記結着剤がカルボキシメチルセルロースを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 導電材層の合計重量に対するカルボキシメチルセルロースの添加量が0.5～5wt%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 導電材が炭素材料であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 炭素材料がグラファイトであることを特徴とする請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 導電材層の厚みが1μm～5μmであることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。

【0003】 そのような要求を満たす典型的な電池は、特にリチウム金属やリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極材料とし、LiC<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池である。なお、ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。

【0004】 この非水電解質二次電池は、リチウムコバルト複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活物質を、その支持体である正極集電体の両面あるいは片面に保持してなる正極板、上記の負極材料をその支持体である負極集電体の両面あるいは片面に保持してなる負極板、電解液を保持するとともに正極板と負極板との間に介在して両極板の短絡を防止するセパレータからなっている。

【0005】 前記の正極板の集電体は、集電体と正極合材層との間の密着性および集電性を向上させるために、導電材、ポリフッ化ビニリデン等からなる結着剤、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒とを混合してなる導電材ペーストを金属製の集電体の表面に、塗布、乾燥して導電材層を設ける。その上から、正極活物質、ポリフッ化ビニリデン等からなる結着剤、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒とを混合してなる正極合材ペーストを塗布、乾燥して、金属集電体と正極合材との間に

導電材層を持つ正極板を作成する。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記の導電材ペーストのポリフッ化ビニリデン等からなる結着剤は、導電材層の上から塗布する正極合材ペーストに含まれるN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に可溶であるため、正極合材ペーストの塗布時に、導電材層に含まれるポリフッ化ビニリデン等からなる結着剤が、正極合材ペーストに再度溶解するため、導電材層の金属製集電体との密着性および集電性が不十分となるために、正極合材層の集電性能が不十分となり、電池の高率放電性能が低下するという問題があった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、非水電解質二次電池において、正極合剤と金属製集電体との間に、導電材と結着剤を含む導電材層を備え、結着剤がカルボキシメチルセルロースを含むことを特徴とする。

【0008】 また本発明は、上記非水電解質二次電池において、導電材層の合計重量に対するカルボキシメチルセルロースの添加量が0.5～5wt%であることを特徴とする。

【0009】 さらに本発明は、上記非水電解質二次電池において、導電材が炭素材料であることを特徴とし、特にこの炭素材料がグラファイトであることを特徴とする。

【0010】 また本発明は、上記非水電解質二次電池において、導電材層の厚みが1μm～5μmであることを特徴とする。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0012】 本発明の非水系電解質二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、少なくとも正極板、負極板、非水電解質などから構成され、正極合剤と金属製集電体との間に、導電材と結着剤を含む導電材層を備え、結着剤がカルボキシメチルセルロースを含むことを特徴とする。

【0013】 この導電材層は、導電材、カルボキシメチルセルロース（CMC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）を溶解する水からなる導電材ペーストを、金属製集電体上に塗布、乾燥したものである。

【0014】 金属製集電体には、金属箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、これらの複合物等を用いることができるが、特にこれらの集電体に限定されるものではない。

【0015】 なお、カルボキシメチルセルロース（CMC）は通常ナトリウム塩であるが、その他にもアンモニウム塩やリチウム塩があり、本発明では、これらのすべての塩を、単独でまたは混合して使用することができ

る。

【0016】一般に、正極合剤ペーストの溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒が用いられている。このため、前記の導電材層の結着剤として、有機溶媒に不溶であるカルボキシメチルセルロースを用いる事により、導電材層中の結着剤が正極合材ペースト中のN-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒に溶解して、導電材層が金属製集電体から剥離することが防止され、金属製集電体と導電材層との間の密着性が良好な正極板が得られ、この正極板を用いることにより高率放電性能に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【0017】さらに、導電材層の合計重量に対するカルボキシメチルセルロースの添加量が0.5～5wt%である場合には、さらに高率放電性能に優れた電池を提供する事ができる。その理由として、カルボキシメチルセルロースの含有量が0.5wt%よりも少ない場合には、導電材層と金属製集電体の間の密着性が不十分であり、反対に、カルボキシメチルセルロースの含有量が5wt%よりも多い場合には、絶縁体であるカルボキシメチルセルロースの導電材層中に占める割合が多くなりすぎて、集電性が大きく低下する。そのため、カルボキシメチルセルロースの添加量は0.5～5wt%が望ましい。

【0018】さらに、前記の導電材としては炭素材料が望ましい。その理由として、金属粒子などの導電材を用いると、導電材層中の金属粒子と結着剤との密着性が劣っており、また、電池の充放電に伴う金属粒子の溶解析出反応による充放電高率の低下などが生じる恐れがあるのでに対して、炭素材料では、箔との密着性および電子伝導電性が良好でありながら、溶解析出反応などが起きない事が上げられる。

【0019】さらに、前記の導電材として用いる炭素材料としては、電子伝導性の高いグラファイトを用いるのが望ましく、さらに鱗片状のグラファイトの場合には、グラファイトの面と箔の面とが平行方向に配向する事から、金属製集電体との密着性がさらに良好となる点で望ましい。

【0020】さらに前記の導電材層の厚みは1μm～5μmであることが望ましい。なお、集電体の両面に導電材層および正極合剤層を備える場合には、この導電材層の厚みは片面の厚みを示すものとする。

【0021】導電材層の厚みが1μm～5μmであることが好ましい理由として、導電材層の厚みが1μmよりも小さい場合には、正極合材層と導電材層との導電材層の厚みが5μmよりも大きい場合には、正極板に占める導電材層の厚みが大きすぎるために、正極活物質合材の量が少なくなり、電池のエネルギー密度が低下する事が挙げられる。

【0022】金属製集電体への導電材層の塗布は、金属

10

20

30

40

製集電体上に、グラビア印刷により行なった。そのほかにも、コンマロール方式による塗布、オフセット印刷、グラビア印刷、導電材ペースト中への金属製集電体の含浸等によっても行なうことができるが、特にこれらの塗布方法に限定されるものではない。

【0023】なお、本発明の非水電解質二次電池に使用する、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物としては、無機化合物としては、組成式 $Li_xMO_2$ 、または $Li_yM_2O_4$ （ただしMは遷移金属、0≤x≤1、0≤y≤2）で表される複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 $MnO_2$ 、 $FeO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $TiO_2$ 、 $TiS$ 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0024】さらに、負極材料たる化合物としては、 $Al$ 、 $Si$ 、 $Pb$ 、 $Sn$ 、 $Cd$ 等とリチウムとの合金、 $LiFeO_2$ 、 $WO_2$ 、 $MoO_2$ 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $Li_s$ （ $Li_3N$ ）等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0025】また、本発明になる非水電解質電池に使用する電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0026】また、有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3CF_3)_2$ 、 $LiN(CO_2CF_3)_2$ および $LiN(CO_2CF_3CF_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0027】また、本発明になる非水電解質電池の隔壁体としては、絶縁性のポリエチレン微多孔膜に電解液を含浸したものや、高分子固体電解質、高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質等も使用できる。また、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。さらに、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なっていてもよい。

【0028】また、電池の形状は特に限定されるもので

はなく、本発明は、角形、楕円形、コイン形、ボタン形、ペーパー形電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

【0029】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0030】【実施例1】図1は本例に用いた角形非水電解質二次電池の概略断面図である。

【0031】図1において、1は非水電解質二次電池、2は電極群、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6は電池ケース、7は蓋、8は安全弁、9は正極端子、10は正極リードである。

【0032】この角形非水電解質二次電池1は、正極集電体としてのアルミニウム箔上に、導電材層を設け、この導電材層上に、リチウムイオンを吸収・放出する物質を含む正極合剤を塗布してなる正極3と、銅集電体にリチウムイオンを吸収・放出する物質を構成要素とする負極合剤を塗布してなる負極4とが、セパレータ5を介して巻回された扁平状電極群2と、電解質塩を含有した非水電解質とを電池ケース6に収納してなるものである。

【0033】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋がレーザー溶接によって取り付けられ、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電気的に接続され、正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続されている。

【0034】図2は実施例に用いた正極板の概略断面図である。図2において、11はアルミニウム箔、12は導電材層、13は正極合剤である。

【0035】導電材層12は、導電材であるグラファイト95wt%と、結着剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を5wt%とを混合し、精製水を適宜加えて分散させて調整した導電材ペーストを、厚さ20μmの正極集電体としてのアルミニウム箔集電体11の両面上に、グラビア印刷により均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型して、導電材ペーストの厚みが片面につき5μmとなるように作製した。

【0036】正極合剤13は、活物質のLiCoO<sub>2</sub>87wt%と、導電材のアセチレンブラック5wt%と、結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVdF)8wt%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを、前記の正極集電体上に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスで厚み180μmになるように圧縮成型することにより正極3を作製した。

【0037】負極合材は、リチウムイオンを吸収放出する炭素材料90wt%、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)10wt%を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、負極合材ペーストを調製した。

このペーストを厚さ10μmの銅集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで厚み180μmになるように圧縮成型することにより負極4を作製した。

【0038】セパレータには、厚さ25μmの微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。非水電解質としては、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1の割合で混合し、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解した電解液を使用した。

10 【0039】上述の構成要素および手順により、外形寸法が高さ48mm、幅22mm、厚み8mmの実施例1の電池を10個作製した。

【0040】【実施例2】実施例2として、導電材であるグラファイト99.5wt%と、結着剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を0.5wt%とを混合し、精製水を適宜加えて分散させ、導電材ペーストを調整した。導電材ペースト以外は実施例1記載の構成要素および手順で、実施例2の電池を10個作製した。

20 【0041】【実施例3】実施例3として、導電材であるカーボンブラック95wt%と、結着剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を5wt%とを混合し、精製水を適宜加えて分散させ、導電材ペーストを調整した。導電材ペースト以外は実施例1記載の構成要素および手順で、実施例3の電池を10個作製した。

【0042】【実施例4】実施例4として、導電材ペーストを、厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面上に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型し、厚みが片面につき1μmの導電材層を備えた正極集電体を得た。導電材層の厚み以外は実施例1記載の構成要素および手順で、実施例4の電池を10個作製した。

30 【0043】【実施例5】実施例5として、導電材であるステンレス製の微粒子95wt%と、結着剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を5wt%とを混合し、精製水を適宜加えて分散させ、導電材ペーストを調整した。導電材ペースト以外は実施例1記載の構成要素および手順で、実施例5の電池を10個作製した。

【0044】【比較例1】比較例1として、導電材であるグラファイト95wt%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)5wt%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、導電材ペーストを調整した。導電材ペースト以外は実施例1記載の構成要素および手順で、比較例1の電池を10個作製した。

40 【0045】【比較例2】比較例2として、導電材であるグラファイト95wt%と、結着剤であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)5wt%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、導電材ペーストを調整した。導電材ペースト以外は実施例1記載の構成要素および手順で、比較例2の電池を10個作製

50

した。

【0046】[比較例3] 比較例3として、導電材であるグラファイト90wt%と、結着剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を10wt%とを混合し、精製水を適宜加えて分散させ、導電材ペーストを調整した。導電材ペースト以外は実施例1記載の構成要素および手順で、比較例3の電池を10個作製した。

【0047】[比較例4] 比較例4として、導電材であるグラファイト99.9wt%と、結着剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を0.1wt%とを混合し、精製水を適宜加えて分散させ、導電材ペーストを調整した。導電材ペースト以外は実施例1記載の構成要素および手順で、比較例4の電池を10個作製した。

【0048】[比較例5] 比較例5として、導電材ペーストを、厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面上に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型して、厚みが片面につき8μmの導電材層を備えた正極集電体を得た。導電材層の厚み以外は実施例1記載の構成要素および手順で、比較例5の電池を10個作製した。

【0049】[比較例6] 比較例6として、導電材ペーストを、厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面上に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型して、厚みが片面につき0.5μmの導電材層を備えた正極集電体を得た。導電材層の厚み以外は実施例1記載の構成要素および手順で、比較例6の電池を10個作製した。

\*

\*【0050】以上のように作製した実施例および比較例の角形非水電解質二次電池について、正極合剤塗布後の正極合剤層と金属製集電体との密着性、初期容量、高率放電時の容量、高率放電時の容量比率について調査した。

【0051】正極合剤塗布後の正極合剤層と金属製集電体との密着性については、正極合剤ペーストを塗布、乾燥後に、正極合剤の表面に粘着テープを貼り付けた後に粘着テープを剥がして、金属集電体からの正極合剤の剥離の程度を観察した。

【0052】電池の初期容量については、充電電圧4.20V、充電電流600mAの条件で3時間充電した後、放電電流600mA、終止電圧2.75Vの条件下、放電を行った時の放電容量を測定した。

【0053】高率放電性能については、放電電流を1800mAとした以外は初期容量の測定と同じ条件にて測定し、高率放電時の容量を求めた。

【0054】また、高率放電時の容量比率は、各電池の高率放電時(1800mA放電時)の容量を、それぞれの電池の初期容量(600mA放電時)にて除した時の比率である。なお、表1において、CMCはカルボキシメチルセルロースを、PVdFはポリフッ化ビニリデンを、またPMMAはポリメタクリル酸メチルを示す。

【0055】実施例及び比較例の電池の概要を表1に示す。

### 【0056】

#### 【表1】

	導電材層中の結着剤	導電材層中の結着剤の比率(wt%)	導電材層中の導電材の種類	導電材層の片面厚み(μm)
実施例1	CMC	5	グラファイト	5
実施例2	CMC	0.5	グラファイト	5
実施例3	CMC	5	カーボンブラック	5
実施例4	CMC	5	グラファイト	1
実施例5	CMC	5	ステンレス粒子	5
比較例1	PVdF	5	グラファイト	5
比較例2	PMMA	5	グラファイト	5
比較例3	CMC	10	グラファイト	5
比較例4	CMC	0.1	グラファイト	5
比較例5	CMC	5	グラファイト	8
比較例6	CMC	5	グラファイト	0.5

【0057】また、正極合剤層と金属製集電体との密着性、初期容量、高率放電時の容量、高率放電時の容量比率の調査結果を表2に示す。

※【0058】

#### 【表2】

※

	剥離試験 結果	600mA 放電容量 (mA h)	1800mA 放電容量 (mA h)	高率放電時の 容量比率 (%)
実施例 1	非常に良好	605	484	80
実施例 2	良好	603	452	75
実施例 3	良好	603	452	75
実施例 4	良好	665	466	70
実施例 5	良好	661	421	70
比較例 1	やや劣る	602	391	65
比較例 2	やや劣る	603	398	66
比較例 3	非常に良好	605	363	60
比較例 4	やや劣る	603	410	68
比較例 5	非常に良好	502	402	80
比較例 6	やや劣る	680	408	60

【0059】つぎに、これらの試験結果について述べる。まず、導電材層中の結着剤の種類の検討をおこなつた。表2より、導電材層の結着剤としてカルボキシメチルセルロースを用いた実施例1の電池は、同結着剤にポリフッ化ビニリデンを用いた比較例1の電池、および同結着剤にポリメタクリル酸メチルを用いた比較例2の電池と比べて、導電材層と金属箔との密着性が良好であり、また、高率放電時の容量が大きく、高率放電性能に優れていた。

【0060】このことから、導電材層の結着剤に有機溶媒に対して不溶であるカルボキシメチルセルロースを用いる事で、導電材層の上から正極合剤ペーストを塗布した後においても、金属製集電体と導電材層との間の密着性が良好な正極板を備える電池を作製できることがわかった。

【0061】つぎに、カルボキシメチルセルロース量の上限および下限の検討をおこなった。表2より、導電材層中のカルボキシメチルセルロースの添加量が10wt%である比較例3の電池は、同添加量が5wt%である実施例1の電池と比べて、高率放電時の容量が少なかつた。

【0062】このことから、絶縁体であるカルボキシメチルセルロースの導電材層中に占める割合が多くなりすぎると、正極板の導電材層における集電性が低下するため、同添加量を5wt%以下に抑えることで、金属製集電体と導電材層との間の集電性が良好で、高率放電性能に優れた電池を作製できることがわかった。

【0063】さらに、表2より、導電材層中のカルボキシメチルセルロースの添加量が0.5wt%である実施例2の電池は、同添加量が0.1wt%である比較例4の電池と比べて、導電材層と金属箔との密着性が良好であり、また、高率放電時の容量が大きく、高率放電性能

に優れている。

【0064】このことから、導電材層の結着剤であるカルボキシメチルセルロースの添加量を0.5wt%以上にする事で、金属製集電体と導電材層との間の密着性が良好な正極板を備える電池を作製できることがわかった。

【0065】つぎに、導電材の種類の検討をおこなつた。表2より、導電材層中の導電材がステンレス粒子である実施例5の電池は、剥離試験結果が良好であり、高率放電時の放電容量も大きく、高率放電性能にも優れていた。

【0066】さらに、導電材層中の導電材がカーボンブラックである実施例3の電池は、導電材にステンレス粒子を用いた実施例5の電池以上に良好な高率放電性能を示した。さらに、導電材層中の導電材がグラファイトである実施例1の電池は、導電材にカーボンブラックを用いた実施例3の電池以上に、剥離試験結果が良好であり、高率放電時の放電容量も大きく、高率放電性能にも優れていた。

【0067】このことから、導電材層中の導電材にステンレス粒子を用いると、金属製集電体と導電材層との間の密着性が良好な正極板を備え、高率放電性能に優れた電池を作製できることがわかった。

【0068】さらに、導電材をカーボンブラックのような炭素材料とする事で、金属製集電体と導電材層との間の密着性がより良好な正極板を備え、より高率放電性能に優れた電池を作製できことがわかった。また、導電材をグラファイトにする事で、金属製集電体と導電材層との間の密着性がより良好な正極板を備え、より高率放電性能に優れた電池を作製できことがわかった。

【0069】つぎに、導電材の厚みの上限と下限の検討をおこなった。表2より、導電材層の厚みが5μmであ

る実施例1の電池は、同厚みが8  $\mu\text{m}$ の比較例5の電池と比べて、初期容量が大きいが、高率放電性能に大きな差はなかった。このことから、導電材層の厚みを5  $\mu\text{m}$ 以下に抑えることで、高率放電性能に優れながら、初期容量も大きな正極板を備える電池を作製できることがわかった。

【0070】また、表2より、導電材層の厚みが1  $\mu\text{m}$ である実施例4の電池は、同厚みが0.5  $\mu\text{m}$ の比較例6の電池と比べて、初期容量は僅かに劣るもの、金属製集電体と導電材層との間の密着性が良好で、高率放電性能に優れていた。このことから、導電材層の厚みを0.5  $\mu\text{m}$ 以上にすることで、金属製集電体と導電材層との間の密着性が良好で、高率放電性能に優れた正極板を備える電池を作製できることがわかった。

【0071】本実施例および実験例では、正極の金属集電体としてアルミニウム箔を用いたが、金属製集電体は特にアルミニウム箔に限定するものではない。

【0072】また、正極合剤ペーストの結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いたが、本発明は、正極合剤ペーストの結着剤を、ポリフッ化ビニリデンに限定するものではない。

【0073】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明のように導電材層中にカルボキシメチルセルロースを含むことにより、金属製集電体と導電材層との間の密着性が良好な正極板を備え、高率放電性能に優れた電池を作製できる。

【0074】さらに、導電材層において、導電材層の合計重量に対するカルボキシメチルセルロースの添加量を0.5~5 wt%とすることにより、正極合材層と金属製の集電体との間の密着性がさらに良好な正極板を備え、かつ、さらに高率放電性能に優れた電池を作製でき\*

\* る。

【0075】また、前記の導電材層において、導電材として炭素材料を用いることにより、正極合材層と金属製の集電体との間の密着性がさらに良好な正極板を備え、かつ、さらに高率放電性能に優れた電池を作製できる。

【0076】さらに、導電材層の厚みを1  $\mu\text{m}$ ~5  $\mu\text{m}$ とする事により、正極合材層と金属製の集電体との間の密着性がさらに良好な正極板を備え、さらに高率放電性能に優れ、かつ、初期容量の大きい電池を作製できる。

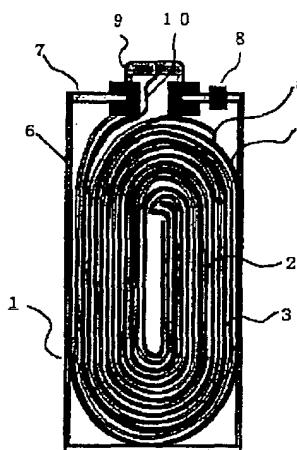
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の角形非水電解質二次電池の縦断面を示す図。

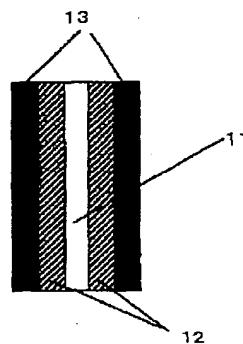
#### 【符号の説明】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 正極リード
- 11 アルミニウム箔
- 12 導電材層
- 13 正極合剤

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AK05 AK16 AK18  
AL01 AL03 AL06 AL07 AL08  
AL12 AL18 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ07  
DJ08 EJ04 EJ11 HJ01 HJ04  
5H050 AA02 BA16 BA17 CA05 CA08  
CA09 CA11 CA20 CA22 CA29  
CB01 CB03 CB07 CB08 CB09  
CB12 CB29 DA02 DA04 DA10  
DA11 EA08 EA09 EA21 FA05  
HA01 HA04